



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 35 33 492.4  
22 Anmeldetag: 19. 9. 85  
43 Offenlegungstag: 10. 4. 86

Behördeneigentum

DE 3533492 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
25.09.84 US 654 351

71 Anmelder:  
Colgate-Palmolive Co., New York, N.Y., US

74 Vertreter:  
Frhr. von Uexküll, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Graf zu  
Stolberg-Wernigerode, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A., Dipl.-Ing.; von  
Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 2000  
Hamburg

72 Erfinder:  
Shymon, Stephen John, Metuchen, N.J., US

54 Zahnbelag verhinderndes Zahnpflegemittel

Die Erfindung betrifft ein Zahnbelag verhinderndes Zahnpflegemittel mit einem Gehalt an einer quaternären Ammoniumverbindung, Aromastoffen und Süßungsmittel in einem Reibmittel enthaltenden dentalen Trägermaterial, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Aromastoffe aus mindestens 15 Gew.-% Anethol, bis 46 Gew.-% Menthol und bis zu 39 Gew.-% Pfefferminz bestehen, und daß das Gewichtsverhältnis von Aromastoffen zu Süßungsmittel etwa 6 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt.

DE 3533492 A1

BEST AVAILABLE COPY

3533492

UEXKÜLL & STOLBERG  
PATENTANWÄLTE

BESELERSTRASSE 4  
D-2000 HAMBURG 52

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL  
DR. ULRICH GRAF STOLBERG  
DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE  
DIPL.-ING. ARNULF HUBER  
DR. ALLARD von KAMEKE

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY  
300 Park Avenue  
New York, N.Y. 10022  
V.St.A.

Prio: 25. September 1984  
US SN 654 351  
22 255 ue/be  
September 1985

Zahnbelag verhinderndes Zahnpflegemittel

Patentansprüche

1. Zahnbelag verhinderndes Zahnpflegemittel mit einem Gehalt an einer quaternären Ammoniumverbindung, Aromastoffen und Süßungsmitteln in einem Reibmittel enthaltenden dentalen Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß die Aromastoffe aus mindestens 15 Gew.% Anethol, bis 46 Gew.% Menthol und bis zu 39 Gew.% Pfefferminz bestehen, und daß das Gewichtsverhältnis von Aromastoffen zu Süßungsmittel etwa 6:1 bis 1,3:1 beträgt.
2. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aromastoffe in einer Menge von 0,8 bis 1,2 Gew.% und die Süßungsmittel in einer Menge von 0,2 bis 0,6 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, vorliegen.
3. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Süßungsmittel einen Süßwert hat, der mindestens dem des Rohrzuckers entspricht und daß das Süßungsmittel aus der Gruppe von Rohrzucker, Lactose, Maltose, Steviosid, Perillartin, Acetosulfam, Natrium-cyclamat und Natriumsaccharin ausgewählt ist.

4. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aromastoffe im wesentlichen aus 15 bis 45 Gew.% Anethol, 46 bis 31 Gew.% Menthol und 39 bis 24 Gew.% Pfefferminz bestehen.
5. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aromastoffe etwa 25 Gew.% Anethol, 41 Gew.% Menthol und 34 Gew.% Pfefferminz enthalten.
6. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aromastoffe 25 Gew.% Anethol, 41 Gew.% Menthol und 34 Gew.% Pfefferminz enthalten.
7. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aromastoffe 15 Gew.% Anethol, 46 Gew.% Menthol und 39 Gew.% Pfefferminz enthalten.
8. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aromastoffe 35 Gew.% Anethol, 36 Gew.% und 29 Gew.% Pfefferminz enthalten.
9. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aromastoffe 45 Gew.% Anethol, 31 Gew.% Menthol und 24 Gew.% Pfefferminz enthalten.
10. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Aromastoffen zu Süßungsmitteln 2,5 : 1 beträgt.
11. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es 1,5 bis 5 Gew.% eines Betain-Tensides enthält.

12. Zahnpflegemittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es Cocosamidopropylbetain enthält.
13. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es 18 bis 30 Gew.% eines Feuchthaltemittels enthält, das aus der Gruppe Polyethylenglykol, Sorbit, Glycerin und deren Mischungen ausgewählt ist.
14. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 2 Gew.% eines nichtionischen Geliermittels enthält.
15. Zahnpflegemittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es Hydroxyethylcellulose als nichtionisches Geliermittel enthält.
16. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zahnbelag verhinderndes Mittel 0,01 bis 5 Gew.% Benzethoniumchlorid enthält.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Zahnbelag verhinderndes Zahnpflegemittel mit einem Gehalt an einer quaternären Ammonium-  
5 verbindung, Aromastoffen und Süßungsmitteln in einem Reibmittel enthaltenden dentalen Trägermaterial.

Derartige Zahnpflegemittel mit einem Gehalt an den Zahnbelag verhindernden quaternären Ammoniumverbindungen haben den  
10 Nachteil, daß sie wegen dieser quaternären Ammoniumverbindungen bitter schmecken und demzufolge eine geringe Akzeptanz haben. Zur Aromaverbesserung hat man bereits gemäß US-PSen 3 842 168, 3 843 779, 4 118 476 und 4 188 372 Süßungsmittel wie Natriumsaccharin und Aromastoffe wie  
15 Spearmint, Wintergrün, Sassafras, Nelkenöl, Salbei, Eucalyptus, Majoran, Zimt, Limone und Orangenaroma und Methylsalicylat verwendet. Trotz Verringerung des bitteren Geschmacks der quaternären Ammoniumverbindungen finden derartige Zahnpflegemittel keine Akzeptanz bei dem Verbraucher, weil die  
20 Maskierung des Bittergeschmacks entweder unzureichend oder die Aromastoffe zu stark vorherrschend sind. Gemäß US-PS 3 988 452 können bestimmte quaternäre Ammoniumverbindungen mit Dihydrochalcon-Glucosiden umgesetzt werden, deren Derivate einen süßen Geschmack haben und bakterizid wirken. Ferner  
25 ist aus der US-PS 3 864 472 ein Mundwasser mit Limonenaroma bekannt, welches eine antibakteriell wirkende quaternäre Ammoniumverbindung und Limonenöl als Aromastoff enthält. Aus der US-PS 3 491 135 ist es ferner bekannt, daß Salze des 3-Cyclohexyl-3-hydroxy-3-phenylpropyl-triethylammoniums und  
30 Pamoasäure den äußerst bitteren Geschmack der entsprechenden quaternären Ammoniumhalogenidverbindung überdecken; jedoch haben die Salze der Pamoasäure selber einen unangenehmen Geruch.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein Zahnbelag verhinderndes Zahnpflegemittel vorzuschlagen, welches einen besseren Geschmack hat, süß und angenehm und kühlend ist und bei dem der bittere Geschmack der quaternären Ammoniumverbindung überdeckt wird.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird daher ein Zahnpflegemittel gemäß Hauptanspruch vorgeschlagen, wobei besonders bevorzugte Ausführungsformen in den Unteransprüchen gekennzeichnet sind.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß Aromastoffe aus mindestens 15 Gew.% Anethol, bis zu 46 Gew.% Menthol und bis zu 39 Gew.% Pfefferminz in einem Gewichtsverhältnis zu Süßungsmitteln von 6:1 bis 1,3:1 Geschmack und Aroma des Zahnpflegemittels erheblich verbessern, was vermutlich auf einer synergistischen Wirkung beider Komponenten beruht.

Das erfindungsgemäße Zahnpflegemittel enthält vorzugsweise 1,5 bis 5 Gew.% eines Betain-Tensides, etwa 18 bis 30 Gew.% eines Feuchthaltemittels wie Polyethylenglykol, Sorbit und/oder Glycerin, 0,5 bis 2 Gew.% eines nichtionischen Geliermittels und 0,05 bis 2 Gew.% einer Fluor liefernden Verbindung in einem wäßrigen dentalen Trägermaterial mit einem Gehalt von 35 bis 65 Gew.% an wasserunlöslichen dentalen Reibmitteln. Diese Komponenten sind mit quaternären Ammoniumverbindungen, den Aromastoffen und den Süßungsmitteln verträglich.

Zur Verhinderung des Zahnbelages können solche kationische antibakterielle Verbindungen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in dem Abschnitt über "Quaternary Ammonium and Related Compounds" in "Antiseptics and Disinfectants" in der "Encyclopedia of Chemical Technology" von Kirk-Othmer 2. Auflage, Bd. 2, S. 632 bis 635 beschrieben sind. Einer der bekanntesten Vertreter derartiger quaternärer Ammoniumverbin-

dungen ist das Benzethoniumchlorid (BTC), das auch als "Hyamine 1622" bekannt ist, ferner Diisobutylphenoxyethoxyethyldimethylbenzylammoniumchlorid und Cetylpyridiniumchlorid. Andere kationische antibakterielle Wirkstoffe dieser Art sind beispielsweise in den US-PSen 2 984 639, 3 325 402, 3 431 208 und 3 703 583 und in der GB-PS 1 319 396 beschrieben. Diese Verbindungen sind zur Mundpflege äußerst wirksam, da sie die Bildung von Zahnbelag und Zahnstein verringern und Schäden im Periodontalbereich mindern.

10

Andere geeignete den Zahnbelag verhindernde antibakterielle quaternäre Ammoniumverbindungen sind solche, bei denen ein oder zwei Reste an dem quaternären Stickstoff eine Kohlenstoffkettenlänge, meist in Form von Alkylresten, von 8 bis 20 und insbesondere 10 bis 18 haben, während die anderen Substituenten eine kürzere Kohlenstoffkette mit beispielsweise 1 bis 7 Kohlenstoffatomen haben; diese Substituenten sind Alkyl- oder Benzylreste und vorzugsweise Methyl- oder Ethylreste. Geeignete Vertreter dieser Gruppe sind Dodecyltrimethylammoniumbromid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid und quaternisiertes 5-Amino-1,3-bis-(2-ethylhexyl)-5-methylhexahydropyrimidin.

Diese den Zahnbelag verhindernden quaternären Ammoniumverbindungen werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.% und insbesondere von 0,025 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt.

Die den Bittergeschmack von insbesondere BTC abdeckende Kombination aus Aromastoffen und Süßungsmitteln gemäß Erfindung ist in ihrer Wirkung auch deswegen als überraschend anzusehen, weil bei einem BTC enthaltenden Mundspülmittel der bittere Geschmack nur gering wahrgenommen wird, während bei einer BTC enthaltenden Zahnpaste der bittere Geschmack sehr viel stärker hervortritt, wenngleich bei Verwendung eines BTC-Mundspülmittels sehr viel mehr Wirkstoff als bei

der Zahnpaste in den Mund gelangen, woraus man schließen kann, daß die Hervorrufung des Bittergeschmackes bei Zahnpasten auf einem anderen Prinzip beruht. Mundpflegemittel der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erzeugen eine positive  
5 starke Anfangswirkung hinsichtlich des Geschmackes, während bei bekannten Zahnpasten mit anderen Aromastoffen der Anfangseindruck in geschmacklicher Hinsicht entweder störend ist oder eine medizinische Geschmacksrichtung zeigt.

10 Das Anethol,  $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CH}_3$ , das in Mengen von 15 bis 45 und vorzugsweise 25 bis 45 Gew.% eingesetzt wird, ist eine süße aromatische halbflüssige Substanz.

Das Menthol, 3-Hydroxymenthyl, das in Mengen von etwa 46 bis  
15 31 und vorzugsweise 41 bis 31 Gew.% eingesetzt wird, liegt in kühl-schmeckenden farblosen Kristallen vor.

Pfefferminz, das in Mengen von etwa 39 bis 24 und vorzugsweise 34 bis 24 Gew.% eingesetzt wird, liegt in Form von  
20 getrockneten Blättern, als Flüssigextrakt oder als Öl vor und wird gewöhnlich als farblose Flüssigkeit von stark angenehmem Geruch verwendet.

Diese drei Aromakomponenten werden miteinander vermischt und  
25 dann dem Zahnpflegemittel zugesetzt. In Kombination mit einem Süßungsmittel überdeckt diese Mischung den Bittergeschmack der quaternären Verbindungen überaus erfolgreich.

Besonders geeignete Aromastoffkompositionen sind die folgen-  
30 den



|               | <u>A (Gew.%)</u> | <u>B (Gew.%)</u> | <u>C (Gew.%)</u> | <u>D Gew.%)</u> |
|---------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| Anethol       | 25               | 15               | 35               | 45              |
| Menthol       | 41               | 46               | 36               | 31              |
| 5 Pfefferminz | 34               | 39               | 29               | 24.             |

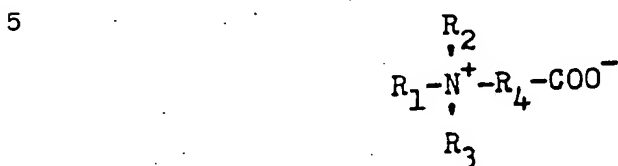
Wenn der Anetholgehalt unter 15% abgesenkt wird und der Mentholgehalt über 46% und der Pfefferminzgehalt über 39% gesteigert wird, wird der von BTC hervorgerufene Bittergeschmack nur noch schlecht abgedeckt, während die oben angegebenen Kompositionen A bis D bei Einhaltung des gewünschten Gewichtsverhältnisses zum Süßungsmittel BTC-Bitterkeit vollständig abdeckt.

15 Die Aromastoffe werden gewöhnlich in einer Menge von 0,8 bis 1,2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt; größere Mengen ergeben ein zu starkes Aroma, während geringere Mengen ein zu schwaches Aroma erzeugen.

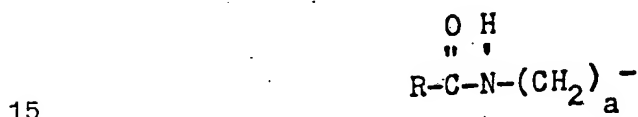
20 Die weitere wesentliche Komponente bei dem erfindungsgemäßen Zahnpflegemittel ist das Süßungsmittel, das in einem Gewichtsverhältnis von Aromastoff zu Süßungsmittel von 6:1 bis 1,3:1 und vorzugsweise 2,5:1 vorliegt. Das Süßungsmittel soll mindestens einen Süßwert von Rohrzucker haben und kann  
25 außer diesem noch Lactose, Maltose, Steviosid, Perillartin, Acetosulfam, Natriumcyclamat und oder Natriumsaccharin sein. Das Süßungsmittel wirkt zusammen mit den Aromastoffen und führt zu einem süßen, kühlen und angenehmen Geschmack zur Abdeckung des Bittergeschmackes der quaternären Verbindung.

30 Das Süßungsmittel wird für diesen Zweck in Mengen von etwa 0,2 bis 0,6 und vorzugsweise 0,4 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt. Bei Mengen unter 0,2 Gew.% wird der Bittergeschmack nicht hinreichend abgedeckt und bei mehr als 0,6 Gew.% wird das Zahnpflegemittel zu süß.

Als Tensid wird vorzugsweise ein Betain-Tensid verwendet, da es die Schaumkraft des Zahnpflegemittels erhöht, ohne die Wirkung der quaternären Verbindungen zu beeinträchtigen. Diese Betaine haben die folgende allgemeine Formel:



in der  $R_1$  ein Alkylrest 10 bis 20 und vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen oder ein Amidorest der folgenden Formel ist:



in der R ein Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, und a eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet, während  $R_2$  und  $R_3$  jeweils Alkylreste mit 1 bis 3 und vorzugsweise einem Kohlenstoffatom sind, und  $R_4$  ein Alkyl- oder Hydroxyalkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einem Hydroxylrest ist. Typische Alkyldimethylbetaine sind Decylbetain oder 2-(N-decyl-N,N-dimethylammino)acetat, Cocosbetain oder 2-(N-cocos-N,N-dimethylammonio)acetat, Myristylbetain, Palmitylbetain, Laurylbetain, Cetylbetain oder Stearylbetain. Die Amidobetaine sind analog Cocosamidoethylbetain, Cocosamidopropylbetain, Lauramidopropylbetain.

Die Betaine sind zwitterionische Verbindungen, die innerhalb eines weiten pH-Bereiches kationisch wirken, aber die quaternären Verbindungen nicht deaktivieren. Zuzüglich haben Schaumversuche gezeigt, daß Systeme aus quaternären Ammoniumverbindungen und Betain einen zwei- bis dreifach besseren Schaum ergeben, als Systeme aus nichtionischen Tensiden und Quats.

Die zwitterionischen Betaine sind darüber hinaus nicht nur mit den Quats vollständig verträglich, sondern auch mit den Aromastoffen und den Süßungsmitteln; sie verbessern die Reinigungs- und Schaumwirkung der Mundpflegemittel ohne  
5 Beeinträchtigung der antimikrobiellen Eigenschaften. Die Betaine werden in Mengen von etwa 1,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt.

Zahnpasten mit einem Gehalt an zwitterionischen Verbindungen  
10 führen manchmal zu kosmetischen Stabilitätsproblemen wegen eines Aromaverlustes durch den Tubenfalz, da die Aromastoffe nicht im zwitterionischen Tensid gelöst werden. Bei dem erfindungsgemäßen Zahnpflegemittel mit einem Gehalt an Glycerin und/oder Sorbit als Feuchthaltemittel wurde eine gute  
15 Aromastabilität selbst nach 9 Wochen altern bei 49°C erzielt.

Für eine Zahnpasta wird als dentales Trägermaterial ein flüssiger, wasserhaltiger Träger mit einem Feuchthaltemittel  
20 wie Glycerin, Sorbit und/oder Polyethylenglykol in Mengen von etwa 18 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, verwendet.

Andere geeignete Zusätze für das Zahnpflegemittel sind nicht-  
25 ionische Gumme als Geliermittel in Mengen bis zu 5 und vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gew.%. Bei großen anionischen Molekülen wie Carboxymethylcellulose wird manchmal die antibakterielle Wirkung der Quats verringert; demzufolge wird der Einsatz von Hydroxyethylcellulose, einem nichtionischen  
30 kleinen organischen Molekül, bevorzugt, weil es bei dem aus Betain und Quat bestehenden System ein stabiles geschmeidiges Gel bewirkt. Es können auch andere nichtionische Geliermittel wie Hydroxymethylcellulose verwendet werden.

Ferner können die erfindungsgemäßen Zahnpflegemittel noch Fluor liefernde Substanzen enthalten, wie Alkali-, Erdalkali und Schwermetallfluoride, komplexe Fluoride oder Fluorophosphate, wobei Natriummonofluorophosphat, fluoriertes Natrium-  
5 calciumpyrophosphat neben Natrium- und Zinnfluorid auch in Mischungen miteinander bevorzugt werden. Diese Fluorverbindungen sind in solchen Mengen bei Zahnpasten vorhanden, daß sie 0,05 bis 1 und vorzugsweise 0,1% Fluoridion abgeben. Alkalifluoride und Zinnfluoride sind, bezogen auf die  
10 Gesamtzusammensetzung, in Mengen von 2 Gew.% und bei Verwendung von Natriummonofluorophosphat in Mengen bis zum 7,6 Gew.% und meist von 0,67 Gew.% vorhanden.

Das Zahnpflegemittel enthält übliche wasserunlösliche Polier-  
15 mittel, meist in Mengen von 35 bis 65 Gew.%. Geeignete Polier- oder Reibmittel sind Natrium- oder Kaliummetaphosphat, Tricalciumphosphat, wasserfreies oder hydratisiertes Calciumphosphat, Calciumpyrophosphat, Magnesiumorthophosphat, Trimagnesiumphosphat, Calciumcarbonat, Zirkonsilikate, Bonto-  
20 nit und Mischungen dieser. Bevorzugt werden Aluminiumoxid enthaltende Reibmittel, wie calciniertes und/oder hydratisiertes Aluminiumoxid.

Letztlich können die Zahnpflegemittel noch übliche Zusätze  
25 enthalten, wie Farbstoffe, Weißmachungsmittel und Konservierungsmittel, die in kleinen Mengen bis zu 5 Gew.% und vorzugsweise bis zu 1 Gew.% vorhanden sein können.

Die Herstellung der Zahnpflegemittel erfolgt auf übliche  
30 Weise; zur Herstellung einer Zahnpasta kann erst das Gel aus dem nichtionischen Geliermittel und Wasser hergestellt werden, worauf anschließend die pulvrigen Substanzen einschließlich der Fluorverbindung, der quaternären Ammoniumverbindung Süßungsmittel und Feuchthaltemittel zugemischt  
35 werden, worauf anschließend das Reibmittel, das Betain-Tensid und die Aromastoffe zugesetzt werden. Man kann auch zwei

getrennte Gelphasen herstellen, nämlich eine ölige Gelphase mit der im Betain gelösten quaternären Verbindung und Aromastoffen, sowie eine wäßrige Gelphase aus Wasser, Feuchthaltemittel, nichtionischem Geliermittel, Süßungsmittel und gegebenenfalls einem Fluorid, worauf diese beiden Gelphasen vereinigt werden, wobei das Reibmittel entweder vorher der wäßrigen Gelphase oder den vereinigten Gelen zugesetzt wird.

- 10 Die Verwendung des erfindungsgemäßen Zahnpflegemittels zur oralen Hygiene erfolgt durch mindestens einmal tägliche Behandlung der Zahnoberfläche durch Bürsten der Zähne im Verlaufe von 30 bis 90 Sekunden.
- 15 Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden, wobei sich alle Mengenangaben auf das Gewicht beziehen.

#### Beispiel 1

20

Es wurde ein Zahnbelag verhinderndes Zahnpflegemittel auf Basis von Glycerin als Feuchthaltemittel aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:

|    | <u>Bestandteile</u>          | <u>Gew. %</u> |
|----|------------------------------|---------------|
|    | entsalztes Wasser            | 19,34         |
|    | Natriumsaccharin             | 0,30          |
| 5  | Natriummonofluorphosphat     | 0,76          |
|    | Hydroxyethylcellulose        | 1,10          |
|    | Glycerin                     | 20,00         |
|    | Benzethoniumchlorid          | 0,50          |
|    | Aromastoff <sup>(1)</sup>    | 1,00          |
| 10 | Kokosamidopropylbetain       | 5,00          |
|    | calciniertes Aluminiumoxid   | 10,00         |
|    | hydratisiertes Aluminiumoxid | 42,00         |
|    | (1) 25% Anethol              |               |
| 15 | 41% Menthol                  |               |
|    | 34% Pfefferminz              |               |

Das Benzethoniumchlorid wurde in dem Aromastoff dispergiert, worauf diese Dispersion in das Betain gemischt wurde und ein  
 20 öliges Gel bildete. Das Natriumsaccharin und Natriummonofluorphosphat wurden in Wasser gelöst. Hydroxyethylcellulose wurde im Glycerin dispergiert, worauf diese Mischung zu der Lösung aus Wasser, Saccharin und Natriummonofluorphosphat unter Rühren gegeben wurde, bis sich ein wäßriges Gel  
 25 bildete. Das ölige Gel und das wäßrige Gel wurden zu einem stabilen einheitlichen Endgel gemischt. Anschließend wurde das calcinierte Aluminiumoxid und das hydratisierte Aluminiumoxid mit dem Endgel vermischt, wobei ein fertiges Zahnpflegemittel erhalten wurde, welches wirksam gegen die  
 30 mit Zahnbelag zusammenhängende Bakterien war und ausgezeichnete chemische und kosmetische Stabilität zeigte und ferner eine hinreichende Schaumkraft besaß. Die Verarbeitung dieses Zahnpflegemittels erfolgte bei Zimmertemperatur.

Das Zahnpflegemittel hatte ein süßes, kühlendes und angenehmes Aroma und zeigte eine ausgezeichnete Abdeckung des BTC-Bittergeschmackes; der erste Geschmackseindruck war besonders gut.

5

### Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch jetzt der Anteil von 20% Glycerin durch 20% Sorbit ersetzt wurde.  
 10 Das erhaltene Produkt war gleichermaßen gegen die Zahnbelag hervorruhenden Bakterien wirksam und zeigte ebenfalls eine ausgezeichnete chemische und kosmetische Stabilität und hinreichende Schaumkraft. Auch dieses Zahnpflegemittel hatte einen süßen, kühlenden, angenehmen Geschmack und überdeckte  
 15 die Bitterkeit von BTC. Der erste Geschmackseindruck war ausgezeichnet.

### Beispiel 3 bis 6

20 Es wurde ein Zahnpflegemittel gemäß Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Menge an Natriumsaccharin in einem Bereich von 0,2 bis 0,6 Gew.% bei entsprechender Einstellung des Wassergehaltes verändert wurde. Die Geschmackswerte wurden wie folgt bestimmt:

25

| <u>Beispiel</u> | <u>Saccharin in Gew. %</u> | <u>Geschmacksbestimmung</u>                           |
|-----------------|----------------------------|---|
| 3               | 0,2                        | BTC Bittergeschmack abgedeckt, ausreichend            |
| 30 1            | 0,3                        | BTC Bittergeschmack abgedeckt, ausreichend<br>bis gut |
| 4               | 0,4                        | gut, ideal  |
| 5               | 0,5                        | gut, süß  |
| 35 6            | 0,6                        | gut, sehr süß   |

Beispiel 7 bis 10

Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei jedoch jetzt der Anteil an Aromastoffen von 0,6 bis 1,4 Gew.% bei entsprechender Einstellung des Wassergehaltes verändert wurde:

| <u>Beispiel</u> | <u>Aromastoffe in Gew.%</u> | <u>Geschmacksbestimmung</u>                                 |
|-----------------|-----------------------------|---|
| 7               | 0,6                         | schwaches Aroma,  |
| 10              |                             | BTC Bittergeschmack<br>ausreichend abgedeckt                |
| 8               | 0,8                         | Aroma gut,  |
| 15              |                             | BTC Bittergeschmack<br>ist ausreichend bis<br>gut abgedeckt |
| 4               | 1,0                         | Aroma gut,  |
| 9               |                             | BTC Bittergeschmack<br>gut abgedeckt                        |
| 20              | 1,2                         | stark aromatisiert<br>BTC Bittergeschmack<br>gut abgedeckt  |
| 10              | 1,4                         | Aroma zu stark,<br>BTC Bittergeschmack<br>gut abgedeckt     |
| 25              |                             |   |

Beispiel 11

Es wurde ein Zahnpflegemittel gemäß Beispiel 4 hergestellt, wobei jedoch jetzt die Aromastoffe 15 Gew.% Anethol, 46 Gew.% Menthol und 39 Gew.% Pfefferminz enthielten. Das fertige Mittel hatte eine gute Abdeckung des bitteren Geschmacks von BTC.



Beispiel 12

Es wurde ein Zahnpflegemittel gemäß Beispiel 4 hergestellt, wobei jedoch jetzt die Aromastoffe 35 Gew.% Anethol, 36 Gew.% Menthol und 29 Gew.% Pfefferminz enthielten. Das fertige Mittel hatte eine gute Abdeckung des bitteren Geschmacks von BTC.

Beispiel 13

10 Es wurde ein Zahnpflegemittel gemäß Beispiel 4 hergestellt, wobei jedoch jetzt die Aromastoffe 45 Gew.% Anethol, 31 Gew.% Menthol und 24 Gew.% Pfefferminz enthielten. Das fertige Mittel hatte eine gute Abdeckung des bitteren Geschmacks von 15 BTC.

Beispiel 14

Es wurde ein Zahnpflegemittel gemäß folgender Zusammensetzung hergestellt:

| <u>Bestandteile</u>               | <u>%</u> |
|-----------------------------------|----------|
| Hydroxyethylcellulose             | 1,0      |
| Polyethylenglykol (Mol. Gew. 600) | 20,0     |
| 25 Natriumsaccharin               | 0,2      |
| Natriummonofluorphosphat          | 0,76     |
| Kokosamidopropylbetain (35%ig)    | 3,5      |
| Dicalciumphosphat                 | 49,9     |
| Benzethoniumchlorid               | 0,5      |
| 30 entsalztes Wasser              | 24,4     |
| Aromastoffe <sup>2)</sup>         | 1,0      |
| 2) 25% Anethol                    |          |
| 41% Menthol                       |          |
| 34% Pfefferminz                   |          |

Hydroxyethylcellulose und Wasser wurden 10 Minuten zu einem Gel vorgemischt, anschließend wurden die pulvrigen Komponenten nämlich Natriummonofluorophosphat BTC und Saccharin und Polyethylenglykol zu dem Gel gegeben und 10 bis 20 Minuten  
5 gemischt. Danach wurde das Dicalciumphosphat zugesetzt und weitere 20 Minuten gemischt. Betain und Aromastoffe wurden dann zugesetzt und die Mischung weitere 5 Minuten gemischt.

Die erhaltene Zahncreme war kosmetisch ansprechend und hatte  
10 einen sehr angenehmen, süßen, kühlen Geschmack, wobei der Bittergeschmack von BTC völlig überdeckt war.

### Beispiel 15

15 Es wurde ein Zahnpflegemittel aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

|    | <u>Bestandteile</u>               | <u>Gew. %</u> |
|----|-----------------------------------|---------------|
|    | Hydroxyethylcellulose             | 1,1           |
| 20 | Natriumsaccharin                  | 0,3           |
|    | BTC                               | 0,5           |
|    | Natriumfluorophosphat             | 0,76          |
|    | Polyethylenglykol (Mol. Gew. 600) | 10,0          |
|    | Sorbit (70%ig)                    | 10,0          |
| 25 | entsalztes Wasser                 | 19,34         |
|    | Hydratisiertes Aluminiumoxid      | 10,0          |
|    | calciniertes Aluminiumoxid        | 42,0          |
|    | Kokosamidopropoylbetain           | 5,0           |
|    | Aromastoffe <sup>3)</sup>         | 1,0           |
| 30 | 3) 25% Anethol                    |               |
|    | 41% Menthol und                   |               |
|    | 34% Pfefferminz.                  |               |

Die erhaltene Zahnbelag verhindernde Zahnpasta hatte ein gutes Aroma beim Anfangsgeschmack und auch während der gesamten Verwendung des Mittels im Mund.

5

Beispiel 16

Es wurde ein Zahnpflegemittel aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:

| 10 | <u>Bestandteile</u>              | <u>Gew. %</u> |
|----|----------------------------------|---------------|
|    | Polyethylenglykol (Mol.Gew. 600) | 15            |
|    | Glycerin                         | 5             |
|    | Hydroxyethylcellulose            | 1,10          |
|    | Natriummonofluorphosphat         | 0,76          |
| 15 | Natriumsaccharin                 | 0,30          |
|    | Benzethoniumchlorid              | 0,50          |
|    | hydratisiertes Aluminiumoxid     | 42            |
|    | calciniertes Aluminiumoxid       | 10            |
|    | Kokosamidopropylbetain (30%ig)   | 5             |
| 20 | Wasser                           | 19,34         |
|    | Fluorionengehalt                 | 0,07          |
|    | Aromastoffe <sup>4)</sup>        |               |
|    | 4) 25% Anethol                   |               |
| 25 | 41% Menthol und                  |               |
|    | 34% Pfefferminz                  |               |

Der Fluorgehalt entsprach einem Stabilitätswert nach einem 12 Wochen dauernden Alterungstest bei 37,8°C.

30

Auch dieses Zahnpflegemittel hatte ein süßes, angenehmes, kühles Aroma und zeigte keinen Bittergeschmack aufgrund der quaternären Ammoniumverbindung (BTC).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**